

510,438

Rec'd PCT/PTO 07 OCT 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. November 2003 (13.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/093002 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 27/00**,
C09D 11/10 (DE). **STUMBE, Jean-Francois** [FR/FR]; 10, Rue de
Gresswiller, F-67200 Strasbourg (FR).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04296 (74) **Anwalt: POGANIUCH, Peter**; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum:
25. April 2003 (25.04.2003) (81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 19 509.9 30. April 2002 (30.04.2002) DE (84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF DRUCKSYSTEME GMBH** [DE/DE]; Sieglestr. 25, 70469 Stuttgart (DE). **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). **BEDAT, Joelle** [FR/FR]; Rue des Orchidees, F-67000 Strasbourg (FR). **KACZUN, Jürgen** [DE/DE]; Hauptstr. 43, 67150 Niederkirchen (DE). **POGANIUCH, Peter** [DE/DE]; Winterbergstr. 18, 67434 Neustadt (DE). **WAGNER, Eva** [DE/DE]; Webergasse 7, 67346 Speyer
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/093002 A1

(54) Title: MULTI-LAYERED MATERIALS FOR PRODUCING PACKAGING

(54) Bezeichnung: MEHRSCHICHTMATERIALIEN ZUM HERSTELLEN VON VERPACKUNGEN

(57) Abstract: Multi-layered materials for producing packaging comprising at least 2 sheets and a layer printed with a printing ink, wherein the printing ink contains a hyper-branched polyester comprising functional groups. Printing ink containing a polyester comprising functional groups. Use of said printing ink in the production of multi-layered materials.

(57) Zusammenfassung: Mehrschichtmaterialien zum Herstellen von Verpackungen aus mindestens 2 Folien sowie einer mit einer Druckfarbe gedruckten Schicht, wobei die Druckfarbe einen funktionelle Gruppen umfassenden hypervverzweigten Polyester enthält. Druckfarbe, die einen funktionelle Gruppen aufweisenden Polyester umfasst. Verwendung dieser Druckfarbe zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien.

Best Available Copy

Mehrschichtmaterialien zum Herstellen von Verpackungen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Mehrschichtmaterialien zum Herstellen von Verpackungen aus mindestens 2 Folien sowie einer mit einer Verpackungsdruckfarbe gedruckten Schicht, wobei die Verpackungsdruckfarbe einen funktionelle Gruppen umfassenden hypervverzweigten Polyester enthält. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Verpackungsdruckfarbe, die einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hypervverzweigten Polyester umfasst, sowie die Verwendung dieser Druckfarbe zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien.

- 15 Mehrschichtmaterialien zum Herstellen von Verpackungen, insbesondere Lebensmittelverpackungen, sind bekannt. Als Beispiele seien EP-A 695 329, EP-A 707 956, EP 802 045, EP-A 1 008 442 oder EP-A 1 162 060 genannt. Derartige Mehrschichtmaterialien bestehen aus zwei oder mehreren Kunststofffolien, beispielsweise
- 20 Polyolefinfolien, Metallfolien oder metallisierten Kunststofffolien die, beispielsweise durch Laminieren und mit Hilfe geeigneter Kaschierkleber, miteinander verbunden werden. Bei den Folien kann es sich jeweils um einschichtige, aber auch um mehrschichtige, durch Coextrusion hergestellte Folien handeln. Die
- 25 Verbunde können noch weitere funktionale Schichten, beispielweise Geruchssperrschichten oder Wasserdampfsperren umfassen.

Mehrschichtmaterialien zum Herstellen von Verpackungen sind üblicherweise bedruckt oder beschichtet. Die Druckfarbe kann dabei auf die Oberfläche des Mehrschichtmaterials aufgebracht sein, sie kann sich aber auch zwischen zwei Folien befinden. Drucklacke werden entweder als Grundierung auf den Bedruckstoff aufgetragen (so genannte "primer") oder nach dem Druckvorgang als Schutzüberzug auf den bedruckten Bedruckstoff aufgetragen. Drucklacke

35 enthalten kein Farbmittel, sind aber abgesehen davon im Regelfalle ähnlich wie Druckfarben zusammengesetzt.

Die Anforderungen an Druckfarben bzw. Drucklacke, die zur Herstellung von mehrschichtigen Verpackungsmaterialien geeignet

40 sind, sind vielfältig. Beim Drucken auf nicht saugende Bedruckstoffe wie Polymer- oder Metallfolien kann die Druckfarbe naturgemäß nicht in den Bedruckstoff eindringen, sondern nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein getrockneter Film auf dem Bedruckstoff. Druckfarben für derartige Bedruckstoffe müssen

45 daher sehr gute filmbildende Eigenschaften sowie eine ganz besonders gute Haftfestigkeit aufweisen, damit sich der Druckfilm bei mechanischer Beanspruchung nicht wieder vom Untergrund ablöst. Da

Verbunde häufig chemisch unterschiedliche Folien enthalten, beispielsweise polare Polyamid- oder PET-Folien und unpolare Polyolefin-Folien, müssen geeignete Druckfarben auch auf verschiedenartigen Untergründen gleichermaßen gut haften.

5

Druckfarben mit konventionellen Bindemitteln weisen auf vielen Bedruckstoffen keine ausreichende Haftfestigkeit auf, so dass Haftvermittler wie bestimmte Silane oder Titanate zugegeben werden müssen. Beispielfhaft sei hier auf US 5,646,200 verwiesen.

- 10 Aber selbst bei Zusatz von Haftvermittlern ist die Haftung nicht auf allen Bedruckstoffen befriedigend, so dass sich die Folien von mehrschichtigen Verbundmaterialien voneinander lösen können. Da mehrschichtige Verbundmaterialien häufig im Lebensmittel-Bereich eingesetzt werden, ist es weiterhin generell wünschenswert,
- 15 auf niedermolekulare Bestandteile in Druckfarbenrezepturen so weit wie möglich zu verzichten. Aus ökonomischen Gründen ist es ohnehin wünschenswert.

- Dendrimere, Arborole, Starburst Polymers oder hyperverzweigte
- 20 Polymere sind Bezeichnungen für polymere Strukturen, die sich durch eine verzweigte Struktur mit vielen Verzweigungsstellen und eine hohe Funktionalität auszeichnen. Bei Dendrimeren handelt es sich um molekular einheitliche Makromoleküle mit einem hoch symmetrischen Aufbau. Sie sind aber nur sehr umständlich in viel-
- 25 stufigen Synthesen synthetisierbar und sind dementsprechend nur in geringen Mengen verfügbar und sehr teuer.

- Im Gegensatz dazu sind hyperverzweigte Polymere sowohl molekular wie strukturell uneinheitlich. Sie weisen Äste unterschiedlicher
- 30 Länge und Verzweigung auf. Zur Synthese hyperverzweigter Polymerer eignen sich insbesondere so genannte AB_x -Monomere. Diese weisen zwei verschiedene funktionelle Gruppen A und B auf, die unter Bildung einer Verknüpfung miteinander reagieren können. Die funktionelle Gruppe A ist dabei nur einmal pro Molekül enthalten und
- 35 die funktionelle Gruppe B zweifach oder mehrfach. Durch die Reaktion der besagten AB_x -Monomere miteinander entstehen unvernetzte Polymere mit regelmäßig angeordneten Verzweigungsstellen. Die Polymere weisen an den Kettenenden fast ausschließlich B-Gruppen auf. Nähere Einzelheiten sind beispielsweise in J.M.S. - Rev.
- 40 Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555 - 579 (1997) offenbart.

Sowohl hyperverzweigte wie dendrimere Polyester sind prinzipiell bekannt, beispielsweise OH-Gruppen enthaltende Polyester aus WO 93/17060.

45

Es ist weiterhin bekannt, hyperverzweigte Polyester mit Acrylat-Gruppen zu modifizieren, beispielsweise durch Umsetzung der Polyester mit Glycidyl(meth)acrylat wie offenbart von WO 00/77070, WO 00/59982, WO 96/07688 oder WO 96/13558. Derartig modifizierte Polyester können in UV-härtbaren Systemen, beispielsweise UV-härtbaren Lacken eingesetzt werden.

WO 96/13558 offenbart strahlungshärtbare Zusammensetzungen aus ethylenisch ungesättigten Monomeren und hyperverzweigten modifizierten Polyesterpolyolen, die ethylenisch ungesättigte Gruppen als terminale Gruppen aufweisen. Offenbart wird weiterhin die Verwendung derartiger strahlungshärtbarer Zusammensetzungen zur Herstellung von Beschichtungen wie Autolackierungen, Möbellackierungen oder strahlungshärtbarer Druckfarben.

WO 00/77070 offenbart die Modifizierung von einem hyperverzweigten Polyesterpolyol mit einem Gemisch aus (Meth)acrylsäure sowie einer weiteren, davon verschiedenen Carbonsäure wie beispielsweise Laurinsäure. Außerdem wird die Verwendung derartig modifizierter Polyester für UV-härtbare Druckfarben vorgeschlagen.

UV-härtbare Druckfarben umfassen keine Lösemittel, können jedoch nur auf speziell ausgerüsteten Druckmaschinen verdruckt werden und verursachen somit zusätzliche Investitionskosten. Weiterhin ist bei UV-Farben die Haftung des Farbfilms auf wichtigen Bedruckstoffen wie Polyester, Polyamid oder Polypropylen häufig unbefriedigend, so dass viele Anwender Verpackungsdruckfarben den Vorzug geben.

Druckfarben mit hyperverzweigten Polyestern sind in unserer noch unveröffentlichten Anmeldung PCT/EP/01/12520 offenbart. Mehrschichtmaterialien zum Herstellen von Verpackungen, die spezielle hyperverzweigte Polyester enthalten, sind bislang jedoch noch nicht bekannt.

Aufgabe der Erfindung war es, Mehrschichtmaterialien zur Herstellung von Verpackungen bereitzustellen, die eine verbesserte Haftung zwischen den einzelnen Folien aufweisen. Aufgabe war es insbesondere, polare Folien aufweisende Mehrschichtmaterialien bereitzustellen, die eine verbesserte Haftung zwischen den einzelnen Folien aufweisen. Aufgabe war es weiterhin, dazu geeignete Verpackungsdruckfarben und Drucklacke bereitzustellen, die ohne UV-Strahlung ausgehärtet werden können, außerdem möglichst wenig niedermolekulare Komponenten aufweisen und kostengünstig herzustellen sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mehrschichtmaterialien zum Herstellen von Verpackungen aus mindestens

- einer Folie 1 aus einem polymeren Material,
- 5 • mindestens einer eine Druckschicht, erhältlich durch Bedrucken oder Beschichten mit einer Verpackungsdruckfarbe,
- einer weiteren Folie 2,

wobei die Verpackungsdruckfarbe mindestens einen funktionelle
10 Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyester als Bindemittel aufweist und die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von OH-, COOH- oder COOR-Gruppen ausgewählt werden.

In einem zweiten Aspekt der Erfindung wurde weiterhin eine Verpackungsdruckfarbe für den Flexo- und/oder Tiefdruck gefunden,
15 die mindestens ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, mindestens ein Farbmittel, mindestens ein polymeres Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe umfasst, wobei es sich bei mindestens einem der polymeren Bindemittel um einen
20 funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyester handelt und die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von OH-, COOH- oder COOR-Gruppen ausgewählt werden.

Weiterhin wurde die Verwendung dieser Verpackungsdruckfarbe zum
25 Bedrucken von Kunststoff- oder Metallfolien und zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien gefunden.

In einem dritten Aspekt der Erfindung wurden Drucklacke gefunden, die mindestens ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener
30 Lösemittel, mindestens ein polymeres Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe umfassen, wobei es sich bei mindestens einem der polymeren Bindemittel um einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyester handelt und die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von OH-, COOH- oder COOR-Gruppen ausge-
35 wählt werden. Weiterhin wurde deren Verwendung zum Grundieren, als Schutzlack sowie zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien gefunden.

Überraschenderweise werden durch die Verwendung von Verpackungs-
40 druckfarben und Drucklacken mit Bindemitteln aus hyperverzweigten Polyestern, die OH-, COOH- oder COOR-Gruppen aufweisen, Mehrschichtmaterialien mit hervorragender Haftung zwischen den einzelnen Schichten erhalten. Der Zusatz von Haftvermittlern ist nicht mehr erforderlich. Dabei war es selbst für den Fachmann
45 ganz besonders überraschend und unerwartet, dass ohne Haftvermittler sogar bessere Ergebnisse erzielt werden können, als wenn

Haftvermittler zugesetzt werden. Insbesondere auf polaren Folien konnte die Haftung deutlich verbessert werden.

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das folgende auszuführen.

5

Die Folie 1 für das Mehrschichtmaterial besteht aus einem polymeren Material. Geeignete Folien für Verpackungsmaterialien sind beispielsweise in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edt., 2000, Electronic Release publiziert. Zu nennen sind

- 10 beispielsweise Polyolefin-Folien wie Folien aus Polyethylen, Polypropylen oder Poly(4-Methyl-1-penten) oder Polystyrol. Bei Polyethylen-Folien kann es sich um Folien aus HDPE, LDPE oder LLDPE handeln. Es kann sich auch um Copolymere wie beispielsweise
- 15 um Folien aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren oder Styrol/Butadien-Copolymeren handeln. Weiterhin können Folien aus PVC oder Polycarbonaten eingesetzt werden. Weiterhin können Folien aus polaren Materialien eingesetzt werden, beispielsweise solche aus Polyethylenterephthalat, Polybutylen-
- 20 terephthalat oder Polyethylennaphthalat oder Polyamid-Folien, wie beispielsweise Folien aus PA 6, PA 12, PA 6/66, PA 6/12 oder PA 11.

- Bevorzugt handelt es sich bei der Folie 1 um eine Folie aus Poly-
- 25 ethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyester- oder Polyamid, ganz besonders bevorzugt sind PET-, PEN- oder Polyamid-Folien.

- Bei der Folie 1 kann es sich um eine einschichtige Folie handeln. Es kann sich aber auch um eine mehrschichtige Folie handeln.
- 30 Mehrschichtige Folien werden bevorzugt durch Coextrusion hergestellt. Die Schichten können aus chemisch gleichartigen, ähnlichen oder unterschiedlichen Polymeren bestehen. Beispielsweise kann eine Polyvinylalkohol-Schicht zwischen zwei Polyolefin-Folien eingebettet sein, oder LLDPE wird mit LDPE kombiniert. Der
- 35 Begriff mehrschichtige Folien umfasst auch Lamine aus Polymerfolien und Metallfolien, insbesondere Aluminiumfolien.

- Weiterhin können die Folien auch beschichtet sein. Zu nennen sind hier beispielsweise metallisierte Folien, insbesondere Al-be-
- 40 dampfte Folien oder mit SiO₂ beschichtete bzw. bedampfte Folien.

- Für die Folie 2 können Polymerfolien, metallisierte Polymerfolien oder Metallfolien eingesetzt werden. Als Polymerfolien eignen sich insbesondere die für Folie 1 offenbarten Materialien. Als
- 45 Metallfolien werden insbesondere Aluminiumfolien eingesetzt, es

kann sich beispielsweise aber auch um Zinnfolien, Kupferfolien oder Goldfolien handeln.

Besonders bevorzugte Mehrschichtmaterialien umfassen zumindest
5 eine polare Folie in Kombination mit einer unpolaren Folie. Als Beispiele seien Verbunde aus Polyamid-Folien oder Polyester-Folien mit Polyolefin-, insbesondere mit Polyethylen- oder Polypropylen-Folien genannt. Weiterhin bevorzugt sind Mehrschichtmaterialien aus Polyamid- und Polyester-Folien oder Verbunde die je-
10 weils nur Polyamid- oder nur Polyester-Folien umfassen.

Das erfindungsgemäße Mehrschichtmaterial umfasst weiterhin mindestens Druckschicht, die durch Bedrucken oder Beschichten mindestens einer der Folien mit einer Verpackungsdruckfarbe erhältlich
15 ist.

Die gedruckte Schicht kann sich auf der Außenseite des Mehrschichtmaterials befinden. Bevorzugt ist die Druckschicht aber zwischen den beiden Folien angeordnet, also im Verbund eingebettet.
20 tet. Die Druckschicht kann sich direkt auf einer der Folien befinden, oder zwischen der Folie und der Druckschicht können sich noch eine oder mehrere andere Schichten befinden. Bevorzugt ist die Druckschicht direkt entweder auf Folie 1 oder auf Folie 2 aufgedruckt.

25

Das Mehrschichtmaterial kann auch zwei oder mehrere Druckschichten umfassen. Bevorzugt enthalten alle Druckschichten einen hyperververzweigten, funktionelle Gruppen aufweisenden Polyester mit den eingangs definierten funktionellen Gruppen. Die minimale Anforderung ist aber, dass zumindest eine der Druckschichten den besagten Polyester enthält. Die Druckschichten können übereinander gedruckt werden. Beispielsweise kann als erstes eine Grundierung, z.B. mit weißer Farbe, auf eine Folie gedruckt werden und danach eine zweite Schicht mit einem einfarbigen oder mehrfarbi-
30 gen Dekor. Es kann aber auch die Grundierung auf die eine Folie und das Dekor auf die andere Folie gedruckt werden, oder aber die Grundierung auf die eine Seite und das Dekor auf die andere Seite derselben Folie.

40 Selbstverständlich kann ein Mehrschichtverbund auch noch weitere Folien über Folie 1 und Folie 2 hinaus umfassen. Die Abfolge der Folien im Verbund wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften und Verwendungszweck des Mehrschichtmaterials bestimmt.

45

Das Mehrschichtmaterial kann auch noch weitere Schichten umfassen, mit denen sich jeweils bestimmte Eigenschaften erreichen lassen. Zu nennen sind hier insbesondere Klebeschichten mit denen einzelne oder alle Schichten miteinander verbunden werden können.

- 5 Weiterhin können zusätzliche Sperrschichten eingebaut werden. Beispielsweise können Polyvinylalkohol-Schichten oder Ethylen-Polyvinylalkohol-Schichten als Wasserdampfsperre eingebaut werden. Es können auch Geruchs- bzw. Aromasperren eingebaut werden. Geeignete Materialien dafür sind beispielsweise in EP-A 707 956 oder
- 10 EP-A 802 045 offenbart.

Das Mehrschichtmaterial kann auch noch Schichten aus Drucklacken umfassen, beispielsweise zur Grundierung der Folien oder als Schutzlackierung. Dafür können einerseits übliche Drucklacke eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft werden aber Drucklacke eingesetzt werden, die mindestens einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyester als Bindemittel aufweisen, wobei die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von OH-, COOH- oder COOR-Gruppen ausgewählt werden.

- 20 Die Druckschichten im Mehrschichtmaterial sind erhältlich durch Bedrucken oder Beschichten der Folien mittels einer dazu geeigneten Verpackungsdruckfarbe. Bevorzugt wird mittels Flexodruck oder Tiefdruck gedruckt, in Spezialfällen kann aber auch Siebdruck
- 25 eingesetzt werden.

- Mit dem Begriff Verpackungsdruckfarben im Sinne dieser Erfindung sind Lösemittel enthaltende Druckfarben für den Flexodruck und / oder Tiefdruck gemeint, die durch Verdampfen des Lösemittels
- 30 aushärten. Der Begriff Verpackungsdruckfarben ist selbsterklärend und beschränkend zugleich. Bei Verpackungsdruckfarben handelt es sich um dünnflüssige, schnell trocknende Druckfarben. Sie enthalten dementsprechend relativ niedrig siedende Lösemittel. Deren Siedepunkt beträgt im Regelfalle nicht mehr als 140°C. Siebdruck-
- 35 farben sind ähnlich formuliert wie Flexo- oder Tiefdruckfarben, sie sind lediglich etwas viskoser eingestellt und weisen üblicherweise Lösemittel mit etwas höheren Siedepunkten auf. UV-härtende Druckfarben sind vom Begriff Verpackungsdruckfarben im Sinne dieser Erfindung nicht umfasst.

- 40 Erfindungsgemäß umfasst die Druckfarbe einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyester als Bindemittel, wobei die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von OH-, COOH- oder COOR-Gruppen ausgewählt werden. Auch der Begriff Bindemittel ist
- 45 selbsterklärend und beschränkend zugleich. Bindemittel sind einer der Hauptbestandteile von Druckfarben und für die eigentliche Filmbildung verantwortlich. Sie sorgen für die Verankerung von

Pigmenten und Füllstoffen im Farbfilm und für die Haftung auf dem Substrat und werden in der für diesen Effekt notwendigen Menge eingesetzt.

- 5 Die vorliegende Erfindung wird mit hyperverzweigten Polyestern im eigentlichen Sinne, d.h. molekular und strukturell uneinheitlichen Polyestern ausgeführt.

- Die hyperverzweigten Polyester weisen funktionelle Gruppen auf,
10 wobei es sich um eine oder mehrere, ausgewählt aus der Gruppe von OH-, COOH- oder COOR-Gruppen handelt.

- Beim Rest R in der veresterten Carboxylgruppe handelt es sich bevorzugt um Gruppen mit 1 bis 60 C-Atomen. Die Gruppen können
15 auch Heteroatome aufweisen oder weitere Substituenten aufweisen. Beispielsweise handelt es sich bei R um C₁-C₈-Alkylreste, wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, i-Butyl, t-Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder C₆-C₁₂-Aryl bzw. Arylalkylreste wie beispielsweise Benzyl-Reste. Weiterhin bevorzugt sind
20 O-Atome in der Kette aufweisende Reste der allgemeinen Formel $-(CHR'-CHR''O)_nH$, wobei n üblicherweise eine natürliche Zahl von 1 - 20 und R' und R'' unabhängig voneinander entweder H, eine Methyl- oder eine Ethylgruppe bedeuten.

- 25 Die COOR-Gruppe kann bereits in den monomeren Bausteinen für das Polymer vorhanden sein, sie kann aber auch durch nachträgliche Funktionalisierung einer COOH-Gruppe oder eines Derivates davon erzeugt werden.

- 30 Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich im wesentlichen um terminale Gruppen, die funktionellen Gruppen können aber auch seitenständig angeordnet sein.

- Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäß verwendete hyper-
35 verzweigte Polyester sowohl OH-Gruppen als auch COOH-Gruppen auf.

- Die eingesetzten Polyester können in bekannter Art und Weise durch ihre OH- und ihre Säurezahl charakterisiert werden. Bevorzugt werden hyperverzweigte Polyester eingesetzt, die eine Säure-
40 zahl von 1 bis 200 mg KOH/g sowie eine OH-Zahl von 50 bis 500 mg KOH/g aufweisen, auch wenn die Erfindung nicht darauf beschränkt ist.

Die Molmasse wird vom Fachmann je nach der Art der vorgesehenen Anwendung gewählt. Bewährt haben sich Produkte mit einem Gewichtsmittel M_w von 1000 bis 60 000 g/mol, bevorzugt 1500 bis 50 000 g/mol und besonders bevorzugt 2500 bis 35000 g/mol.

5

Die Einheitlichkeit der hyperverzweigten Polyester kann in bekannter Art und Weise durch das Verhältnis M_w/M_n angegeben werden. M_w/M_n beträgt im allgemeinen 1,2 bis 40, bevorzugt 1,5 bis 30 und ganz besonders bevorzugt 2,0 bis 15.

10

Die Synthese der hyperverzweigten Polyester kann bevorzugt wie im Folgenden geschildert erfolgen, ohne dass die Erfindung damit auf den Einsatz der nach dieser Herstellmethode synthetisierten Polyester beschränkt wäre.

15

Bei der bevorzugten Synthese werden Reaktionslösungen umgesetzt, enthaltend

- (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere
20 Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen,
- (b) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit
25 einem oder mehreren Diolen,
- (c) oder eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit
30 einem oder mindestens trifunktionellen Alkoholen,
- (d) oder eine oder mehrere Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren,
- (e) oder eine oder mehrere Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren,
35
- oder Mischungen aus mindestens zwei der vorstehenden Reaktionslösungen.

Zu den in Reaktionslösungen nach Variante (a) umsetzbaren
40 Dicarbonsäuren gehören beispielsweise Azelainsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Sebacinsäure, Dodecan- α,ω -dicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure wobei die Dicarbonsäuren auch substituiert sein können.

45

Weiterhin lassen sich Gemische von zwei oder mehreren der vorgenannten Vertreter einsetzen. Die Dicarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder in Form von Derivaten einsetzen. Bei Derivaten handelt es sich bevorzugt um Mono- oder Diester, wobei es
5 sich bei den Resten R der einen oder beiden COOR-Gruppen unabhängig voneinander bevorzugt um Gruppen mit 1 - 60 C-Atomen handelt. Die Gruppen R können auch Heteroatome aufweisen oder weitere Substituenten aufweisen. Beispielsweise handelt es sich bei R um C₁-C₈-Alkylreste, wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-,
10 Isopropyl-, n-Butyl-, i-Butyl, t-Butyl-, Hexyl- oder C₆-C₁₂-Aryl bzw. Arylalkylreste wie beispielsweise Benzyl-Reste. Weiterhin bevorzugt sind O-Atome in der Kette aufweisende Reste der allgemeinen Formel $-(\text{CHR}'-\text{CHR}''\text{O})_n\text{H}$, wobei n üblicherweise eine natürliche Zahl von 1 - 20 und R' und R'' unabhängig voneinander ent-
15 weder H oder eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeuten.

Besonders bevorzugt werden Azelainsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mono- oder Dimethylester eingesetzt. Ganz besonders
20 bevorzugt wird Adipinsäure eingesetzt.

Als mindestens trifunktionelle Alkohole lassen sich beispielsweise einsetzen: Glycerin, Butan-1,2,4-triol, n-Pentan-1,2,5-triol, n-Pentan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol, n-He-
25 xan-1,2,5-triol, n-Hexan-1,3,6-triol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan oder Di-Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; Zuckeralkohole wie beispielsweise Mesoerythrit, Threitol, Sorbit, Mannit oder Gemische der vorstehenden mindestens trifunktionellen Alkohole. Bevorzugt wer-
30 den Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan oder Pentaerythrit eingesetzt.

Nach Variante (b) in Reaktionslösungen einsetzbare Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren sind beispielsweise 1,2,4-Benzoltri-
35 carbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure sowie Mellitsäure.

Die Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen, wobei es
40 sich bei den Derivaten bevorzugt um Mono- oder Polyester gemäß obiger Definition handelt.

Als Dirole für Reaktionslösungen nach Variante (b) der vorliegenden Erfindung verwendet man beispielsweise Ethylenglykol,
45 Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Pentan-2,3-diol, Pentan-2,4-diol, Hexan-1,2-diol, Hexan-1,6-diol,

Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylenglykole
5 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Polypropylenglykole $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Gemische von zwei oder mehr Vertretern der voranstehenden Verbindungen, wobei n eine ganze Zahl ist und $n = 4$. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.

10

Nach Variante (c) umsetzbare Reaktionslösungen enthalten beispielsweise ein oder mehrere Triole und eine oder mehrere Tetracarbonsäuren oder ein oder mehrere Derivate derselben. Man kann nach Variante (c) auch eine oder mehrere Tricarbonsäuren
15 oder ein oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren tetrafunktionellen Alkohol umsetzen. Die Umsetzung von einem Triol mit einer Tricarbonsäure oder Derivaten gelingt vorzugsweise dann, wenn die Hydroxylgruppen oder die Carboxylgruppen voneinander stark abweichende Reaktivitäten aufweisen.

20

Die Molverhältnis Hydroxylgruppen zu Carboxylgruppen bei den Varianten (a) bis (c) betragen 3:1 bis 0,3:1, bevorzugt 2:1 bis 0,5:1, insbesondere 1,5:1 bis 0,75:1.

25 Nach Variante (d) umsetzbare Reaktionslösungen enthalten eine oder mehrere Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren, die mindestens 2 Hydroxylgruppen pro Molekül aufweisen, beispielsweise Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Weinsäure, 3,4-Dihydroxyhydrozimtsäure, 2,3-Dihydroxybenzoesäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure,
30 2,5-Dihydroxybenzoesäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure und 2,6-Dihydroxybenzoesäure oder Gemische derselben.

Nach Variante (e) umsetzbare Reaktionslösungen enthalten eine oder mehrere Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren, beispielsweise Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, 4-Hydroxyphthalsäure,
35 2-Hydroxyterephthalsäure oder Gemische derselben.

Die Di- oder Polyhydroxycarbonsäuren bzw. Hydroxydi- oder Hydroxypolycarbonsäuren aus den Varianten (d) und (e) lassen sich entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen, wobei
40 es sich bei den Derivaten bevorzugt um Ester gemäß obiger Definition handelt.

Es können auch Mischungen aus mindestens zwei der vorstehenden
45 Reaktionslösungen der Varianten (a) bis (e) umgesetzt werden.

Die Reaktionslösungen bestehen im einfachsten Fall nur aus den Mischungen der Komponenten, die miteinander umgesetzt werden sollen. Bevorzugt enthalten die Reaktionslösungen auch noch Löse-
mittel, geeignete Veresterungs- oder Umesterungskatalysatoren so-
5 wie gegebenenfalls weitere Additive.

Vorzugsweise arbeitet man in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv, das man zu Beginn der Reaktion zusetzt. Geeignet sind beispielsweise schwach saure Kieselgele, schwach
10 saure Aluminiumoxide, Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4 Å, MgSO_4 und Na_2SO_4 . Der Einsatz stark saurer Kieselgele ist ebenfalls denkbar. Man kann auch während der Reaktion weiteres Wasser entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch frisches Wasser entziehendes Mittel ersetzen.

15

Als Veresterungskatalysatoren können beispielsweise in bekannter Art und Weise Säuren, wie beispielsweise H_2SO_4 zugegeben werden. Veresterungskatalysatoren sind auch kommerziell erhältlich, beispielsweise unter dem Namen Fascat® (Fa. Elf Atochem).

20

In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich bei dem Veresterungskatalysator um ein Enzym. Bevorzugt ist die Verwendung von Lipasen und Esterasen. Insbesondere geeignet ist beispielsweise *Candida antarctica* Lipase B. Das Enzym ist kommerziell er-
25 hältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

Bevorzugt setzt man das Enzym in immobilisierter Form ein, beispielsweise auf Kieselgel oder Lewatit®. Verfahren zur Immobilisierung von Enzymen sind an sich bekannt, beispielsweise aus
30 Kurt Faber, "Biotransformations in organic chemistry", 3. Auflage 1997, Springer Verlag, Kapitel 3.2 "Immobilization" Seite 345-356. Immobilisierte Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark. Die Menge an eingesetztem Enzym beträgt üblicherweise 1 bis 20 Gew.-%,
35 insbesondere 10-15 Gew.-%, bezogen auf die Masse der insgesamt eingesetzten Ausgangsmaterialien.

Weitere Varianten der enzymatischen Synthese sind in unserer noch unveröffentlichten deutschen Anmeldung DE 101 63 163.4 offenbart.

40

Die Polymerisierung erfolgt üblicherweise durch Erhitzen auf Temperaturen von 50°C bis 200°. Bei der Verwendung von Enzymen sollten 100°C nicht überschritten werden.

45 Bevorzugt wird die Polymerisation in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-

Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomerengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methyl-ethylketon und Methylisobutylketon. Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt üblicherweise mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 100 Gew.-%. Mengen von über 10.000 Gew.-% Lösemittel sind nicht erwünscht, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.

Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Katalysators und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

Besonders zur Ausführung der vorliegenden Erfindung geeignete hyperverzweigte Polyester werden aus Adipinsäure sowie Glycerin und/oder Trimethylolpropan gewonnen.

Die hyperverzweigten Polyester können bei der vorliegenden Erfindung auch im Gemisch mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden, wobei vorausgesetzt wird, dass durch die Mischung keine unerwünschten Effekte, wie beispielsweise Ausfällungen eintreten. Beispiele für weitere Bindemittel für die erfindungsgemäße Druckfarbe umfassen Polyvinylbutyral, Nitrocellulose, Polyamide, Polyacrylate oder Polyacrylat-Copolymere. Besonders vorteilhaft hat sich die Kombination der hyperverzweigten Polyester mit Nitrocellulose erwiesen. Die Gesamtmenge aller Bindemittel in der erfindungsgemäßen Druckfarbe beträgt üblicherweise 5 - 35 Gew. %, bevorzugt 6 - 30 Gew. % und besonders bevorzugt 10 - 25 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile. Das Verhältnis der Mengen von hyperverzweigtem Polyester zu der Gesamtmenge aller Bindemittel liegt üblicherweise zwischen 30/100 bis 1, bevorzugt 40/100 bis 1, wobei aber die Menge an hyperverzweigtem Polyester im Regelfalle 3 Gew. %, bevorzugt 4 Gew. % und besonders bevorzugt 5 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile der Druckfarbe nicht unterschreiten sollte.

Es kann ein einzelnes Lösemittel oder auch ein Gemisch mehrerer Lösemittel eingesetzt werden. Als Lösemittel prinzipiell geeignet sind die üblichen Lösemittel für Verpackungsdruckfarben. Ins-

- besondere geeignet als Lösemittel für die erfindungsgemäße Druckfarbe sind Alkohole wie beispielsweise Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, substituierte Alkohole wie beispielsweise Ethoxypropanol, Ester wie beispielsweise Ethylacetat, Isopropylacetat, n-Propyl oder n-Butylacetat. Als Lösungsmittel ist weiterhin Wasser prinzipiell geeignet. Besonders bevorzugt als Lösemittel ist Ethanol bzw. Gemische, die zu einem überwiegenden Teil aus Ethanol bestehen. Unter den prinzipiell möglichen Lösemitteln trifft der Fachmann
- 10 je nach den Löslichkeitseigenschaften des Polyesteres und der gewünschten Eigenschaften der Druckfarbe eine geeignete Auswahl. Es werden üblicherweise 40 bis 80 Gew. % Lösemittel bezüglich der Summe aller Bestandteile der Druckfarbe eingesetzt.
- 15 Als Farbmittel können die üblichen Farbstoffe, insbesondere übliche Pigmente eingesetzt werden. Beispiele sind anorganische Pigmente wie beispielsweise Titandioxid-Pigmente oder Eisenoxidpigmente, Interferenzpigmente, Ruße, Metallpulver wie insbesondere Aluminium, Messing oder Kupferpulver, sowie organische
- 20 Pigmente wie Azo-, Phthalocyanin- oder Isoindolin-Pigmente. Es können selbstverständlich auch Gemische verschiedener Farbstoffe oder Farbmittel eingesetzt werden sowie außerdem lösliche organische Farbstoffe. Es werden üblicherweise 5 bis 25 Gew.% Farbmittel bezüglich der Summe aller Bestandteile eingesetzt.
- 25 Die erfindungsgemäße Verpackungsdruckfarbe kann optional weitere Additive und Hilfsstoffe umfassen. Beispiele für Additive und Hilfsstoffe sind Füllstoffe wie Calciumcarbonat, Aluminiumoxidhydrat oder Aluminium- bzw. Magnesiumsilikat. Wachse erhöhen die
- 30 Abriebfestigkeit und dienen der Erhöhung der Gleitfähigkeit. Beispiele sind insbesondere Polyethylenwachse, oxidierte Polyethylenwachse, Petroleumwachse oder Ceresinwachse. Fettsäureamide können zur Erhöhung der Oberflächenglätte eingesetzt werden. Weichmacher dienen der Erhöhung der Elastizität des getrockneten
- 35 Films. Beispiele sind Phthalsäureester wie Dibutylphthalat, Diisobutylphthalat, Dioctylphthalat, Citronensäureester oder Ester der Adipinsäure. Zum Dispergieren der Pigmente können Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden. Bei der erfindungsgemäßen Druckfarbe kann vorteilhaft auf Haftvermittler verzichtet werden, ohne
- 40 dass die Verwendung von Haftvermittlern damit ausgeschlossen sein soll. Die Gesamtmenge aller Additive und Hilfsstoffe übersteigt üblicherweise nicht 20 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile der Druckfarbe und beträgt bevorzugt 0 - 10 Gew. %.
- 45 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verpackungsdruckfarbe kann in prinzipiell bekannter Art und Weise durch intensives Vermischen bzw. Dispergieren der Bestandteile in üblichen Apparaturen

15

wie beispielsweise Dissolvern, Rührwerkskugelmühlen oder einem Dreiwalzenstuhl erfolgen. Vorteilhaft wird zunächst eine konzentrierte Pigmentdispersion mit einem Teil der Komponenten und einem Teil des Lösemittels hergestellt, die später mit weiteren 5 Bestandteilen und weiterem Lösemittel zur fertigen Druckfarbe weiter verarbeitet wird.

Die erfindungsgemäßen Drucklacke enthalten naturgemäß keine Farbmittel, weisen aber abgesehen davon die gleichen Bestandteile auf 10 wie die bereits geschilderten Druckfarben. Die Mengen der übrigen Komponenten erhöhen sich dementsprechend.

Die mit der Verpackungsdruckfarbe erhältliche Druckschicht weist im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung auf, wie die Druck- 15 farbe, abgesehen davon, dass das Lösemittel und gegebenenfalls vorhandene flüchtige Bestandteile ganz oder teilweise verdampfen.

Die Druckschichten weisen eine hervorragende Haftung sowohl auf polaren wie unpolaren Substraten auf. Sie eignen sich ins- 20 besondere zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien mit Polyamid- oder Polyesterfolien. Mehrschichtmaterialien mit diesen Folien und der erfindungsgemäßen Druckfarbe weisen eine ganz besonders gute Haftung zwischen den Schichten auf.

25

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Herstellung der hyperverzweigten Polyester

30

Für die Erfindung wurden die folgenden hyperverzweigten Polyester eingesetzt:

35 Beispiel 1:

Synthese mit konventionellem Katalysator

In einen 2 l-Reaktor, versehen mit Rührer, Rückflusskühler und 40 Wasserauskreiser, werden 702 g Adipinsäure, 537 g Trimethylolpropan und 2,4 g Fascat® 4201 (E-Coat, elf atochem) in 200 g Toluol auf 125 bis 130°C erhitzt und das Reaktionswasser entfernt. Nach 11 Reaktionsdauer und Entfernen des Toluols am Rotationsverdampfer im Vakuum wurde ein farbloser, viskoser Polyester. Die 45 analytischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 2:

Synthese ohne Katalysator

5

In einen 2 l-Reaktor, versehen mit Rührer und absteigendem Kühler, werden 175 g Adipinsäure, 92 g Trimethylolpropan auf 150 bis 170°C erhitzt und das entstehende Reaktionswasser während der Umsetzung abdestilliert. Nach 4 h Reaktionszeit erhält man einen

10 farblosen, viskosen Polyester.

Die analytischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

15 Beispiel 3:

Synthese mit Enzym als Katalysator

In einem 1-l-Rundkolben werden 105,2 g Adipinsäure und 55,2 g

20 Glycerin in 300 g wasserfreiem Dioxan gelöst. Danach werden 30 g Molekularsieb (0,4 nm) und 20 g immobilisierte Lipase aus Candida Antarctica B (Novozym® 435, Fa. Novozymes Biotech Inc.) zugegeben und die Reaktionsmischung 99 h bei 70°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das immobilisierte Enzym abfiltriert und Löse-

25 mittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck abgezogen. Man erhält einen farblosen, zähflüssigen Polyester.

Die analytischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt

30 Tabelle 1: Zusammenfassung der Ergebnisse

35	Nr.	Molekulargewicht aus GPC-Daten (PS-Ei- chung, mobile Phase THF)		M_w/M_n	Säurezahl [mg/KOH/g]	OH-Zahl [mg/KOH/g]
		M_w	M_n			
	1	16170	1590	10,2	77	190
	2	4000	1540	2,6	89	228
	40	3	30050	3180	9,5	42

Herstellung von Druckfarben

Es wurden mehrere Flexodruckfarben durch intensives Vermischen

45 der folgenden Komponenten hergestellt.

70,0 Pigment Präparation (BASF Drucksysteme)
6,0 Hyperverzweigter Polyester

	8,0	Nitrocellulose (Wolf)
	1,0	Oleamid (Croda)
	0,5	PE-Wachse (BASF AG)
	2,0	Dibutylphthalat (Brenntag)
5	10,5	Ethanol
	2,0	Haftvermittler Titanchelat (Du Pont)

In einer zweiten Serie wurden die gleichen Komponenten eingesetzt, aber lediglich der Haftvermittler weggelassen. Zu

- 10 Vergleichszwecken wurden außerdem Flexodruckfarben mit konventionellen PU-Bindemitteln hergestellt (PUR 7313 (BASF)), die gemäß dem Stand der Technik üblicherweise für diesen Zweck eingesetzt werden. In Tabelle 2 sind die Formulierungen zusammengestellt:

15	Nr.	Bindemittel	Haftvermittler
	Druckfarbe 1	Gemäß Beispiel 1	ja
	Druckfarbe 2	Gemäß Beispiel 1	nein
	Druckfarbe 3	Gemäß Beispiel 2	ja
	Druckfarbe 4	Gemäß Beispiel 2	nein
20	Druckfarbe 5	Gemäß Beispiel 3	ja
	Druckfarbe 6	Gemäß Beispiel 3	nein
	Druckfarbe 7	konventionelles PU-Bindemittel (PUR 7313 (BASF))	ja
25	Druckfarbe 8	konventionelles PU-Bindemittel (PUR 7313 (BASF))	nein

Haftung auf Substraten

- 30 Es wurde die Haftung der erfindungsgemäßen Druckfarben auf polaren Folien aus Polyamid und PET sowie auf einer unpolaren Folie aus PP bestimmt.

Messmethode:

35

Das Prüfverfahren "Tesafestigkeit" dient zur Bestimmung der Haftung eines Druckfarbenfilms auf dem Bedruckstoff.

Durchführung der Prüfung

40

Die auf Druckviskosität verdünnte Farbe wird auf der jeweiligen Folie angedruckt oder mit einem 6 µm-Rakel aufgezogen. Ein Tesabandstreifen (Klebeband mit 19 mm Breite (Artikel BDF 4104, Beiersdorf AG) wird auf den Druckfarbenfilm aufgeklebt, gleichmäßig
45 angedrückt und nach 10 Sekunden wieder abgerissen. Dieser Vorgang wird auf derselben Stelle des Prüflings jeweils mit einem neuen Tesabandstreifen 4 mal wiederholt. Jeder Tesastreifen wird nach-

einander auf ein weißes Papier, bei weißen Farben auf Schwarzpapier aufgeklebt. Die Prüfung erfolgt sofort nach Applikation der Farbe.

5 Auswertung

Es erfolgt eine visuelle Prüfung der Oberfläche des Prüflings auf Beschädigung. Die Benotung erfolgt von 1 (sehr schlecht) bis 5 (sehr gut). In Tabellen 3 und 4 sind die Ergebnisse der Tests zusammengefasst.

Tabelle 3: Testergebnisse mit Druckfarben, die Haftvermittler enthalten

15		PP-Folie (MB 400)	PET-Folie (Melinex 800)	Polyamid-Folie (Walomid XXL)
	Druckfarbe 1	5	3	2
	Druckfarbe 3	5	3	3
	Druckfarbe 5	5	4	1
20	Druckfarbe 7 (Vergleich)	5	3	1

Tabelle 4: Testergebnisse mit Druckfarben, die keinen Haftvermittler enthalten

25		PP-Folie (MB 400)	PET-Folie (Melinex 800)	Polyamid-Folie (Walomid XXL)
	Druckfarbe 2	5	1	2
	Druckfarbe 4	5	1	2
30	Druckfarbe 6	5	2	1
	Druckfarbe 8 (Vergleich)	1	1	1

35 Herstellung von Verbundmaterialien

Mit den Druckfarben 1 - 8 wurden Mehrschichtmaterialien hergestellt. Die Qualität der Verbunde wird durch die Bestimmung der Verbundhaftung zwischen zwei durch Kaschierung verbundenen Folien bestimmt.

Beispiele 4 - 10

Allgemeine Arbeitsvorschrift

5

Die auf Druckviskosität verdünnte Farbe wird auf Folie 1 als Bedruckstoff angedruckt. Parallel dazu wird die Kaschierfolie (Folie 2) mit einer Kleber-Härter-Mischung (R & H MOR-FREE A 4123 / Härter C 88)) so beschichtet, dass eine Filmdicke von etwa 6 µm resultiert. Beide Folien werden anschließend so verpresst, dass die Druckfarbe und der Kleber in Kontakt kommen. Nach dem Verpressen werden die Verbundfolien 3 Tage bei 60°C gelagert und danach der Verbundwert bestimmt. Die Ergebnisse der Tests sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

15

Beschreibung der Testmethode:

Mess- und Prüfgeräte: Zugfestigkeitsprüfgerät Fa. Zwick
Stanzwerkzeug (Breite: 15mm)

20

Von dem zu testenden Verbundmaterial werden mindestens je 2 Streifen (Breite: 15mm) längs und quer zur Folienbahn zugeschnitten werden. Zur Erleichterung der Trennung (Delaminierung) des Verbundes können die Enden der ausgestanzten Streifen in ein geeignetes Lösungsmittel (z.B. 2-Butanon) getaucht werden, bis sich die Materialien voneinander lösen. Danach wird das Muster wieder sorgfältig getrocknet. Die delaminierten Enden der Prüflinge werden in den Zugfestigkeitsprüfer eingespannt. Der weniger dehnfähige Film wird in die obere Klemme eingelegt werden. Beim Anlauf der Maschine sollte das Ende des Musters im rechten Winkel zur Zugrichtung gehalten werden, wodurch ein konstanter Zug gewährleistet wird. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 100 mm/min., der Abzugswinkel der getrennten Filme zum nichtgetrennten Komplex 90°.

35 Auswertung:

Abgelesen wird der Verbundwert als Mittelwert, Angabe in N / 15mm.

40

45

Beispiel	Folie 1	Folie 2	Druckfarbe	Haftver- mittler	Verbundwert (N/15 mm)
	Bedruckstoff	Kaschierfolie			
Beispiel 4	Polyamid	PE	Druckfarbe 1	Ja	6,2
Beispiel 5	Polyamid	PE	Druckfarbe 2	nein	4,5
Beispiel 6	PET	PE	Druckfarbe 1	Ja	4,7
Beispiel 7	PET	PE	Druckfarbe 2	nein	4,5
Beispiel 9	PP	PE	Druckfarbe 1	Ja	3,2
Beispiel 10	PP	PE	Druckfarbe 2	nein	5,7
Vergleichs- beispiel 1	Polyamid	PE	Druckfarbe 7	Ja	< 0,5
Vergleichs- beispiel 2	Polyamid	PE	Druckfarbe 8	nein	< 0,5
Vergleichs- beispiel 3	PP	PE	Druckfarbe 7	Ja	2,5
Vergleichs- beispiel 4	PP	PE	Druckfarbe 8	nein	< 0,5

Tabelle 5: Ergebnisse zu den Verbunden, Polyamid-Folie: Walmid XXL, PET-Folie : Melinex 800,
PP-Folie MB 400

Die Testergebnisse zeigen, dass die Haftung der erfindungsgemäßen Druckfarben auch auf chemisch verschiedenen Folientypen durch die Verwendung der hyperverzweigten Polyestern im Vergleich zu kon-
5 ventionellen Bindemitteln deutlich verbessert wird.

Besonders überraschend ist die Tatsache, dass auf Haftvermittler verzichtet werden kann und dennoch sehr gute Ergebnisse bei der Herstellung von Mehrschichtmaterialien erzielt werden konnten.

10

Die Vorteile im Vergleich zum Stand der Technik sind bei den erfindungsgemäßen Mehrschichtmaterialien noch deutlicher ausgeprägt. Bei konventionellen Systemen wird nach Weglassen des Haftvermittlers bei polaren Folien überhaupt keine Haftung mehr er-
15 zielt. Die erfindungsgemäßen Mehrschichtmaterialien mit hyperverzweigten Polyestern zeigen gerade bei Verwendung von polaren Folien eine hervorragende Haftung.

Dieses Ergebnis ist umso überraschender als die einfachen Tesa-
20 tests dieses sehr gute Ergebnis nicht erwarten ließen.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Mehrschichtmaterial zum Herstellen von Verpackungen umfassend
5 mindestens
- eine Folie 1 aus einem polymeren Material,
 - mindestens eine Druckschicht, erhältlich durch Bedrucken
oder Beschichten mit einer Verpackungsdruckfarbe,
 - 10 • eine weitere Folie 2,
- dadurch gekennzeichnet, dass die Verpackungsdruckfarbe mindestens einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyester als Bindemittel umfasst, wobei die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von OH-, COOH- oder COOR-Gruppen
15 ausgewählt werden.
2. Mehrschichtmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckschicht zwischen den beiden Folien angeordnet
20 ist.
3. Mehrschichtmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckschicht direkt auf die Folie 1 oder Folie 2 aufgedruckt ist.
25
4. Mehrschichtmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet dass es sich bei der Folie 1 um eine mehrschichtige Folie handelt.
- 30 5. Mehrschichtmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Folie 1 um eine Folie ausgewählt aus der Gruppe von Polyethylen-, Polypropylen-, Polystyrol-, Polyester- oder Polyamidfolien handelt.
- 35 6. Mehrschichtmaterial gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Folie 1 um eine polare Folie ausgewählt aus der Gruppe von PET-, PEN- oder Polyamid-Folien handelt.
- 40 7. Mehrschichtmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der weiteren Folie 2 um eine Folie ausgewählt aus der Gruppe von Polymerfolien, metallisierten Polymerfolien oder Metallfolien handelt.

8. Mehrschichtmaterial gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Folie 2 um eine Polyolefin-Folie handelt.
- 5 9. Mehrschichtmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Material zusätzlich eine Geruchssperrschicht umfasst.
- 10 10. Mehrschichtmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass das Material zusätzlich eine oder mehrere Klebeschichten aufweist.
- 15 11. Mehrschichtmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Mehrschichtmaterial zusätzlich mindestens eine Lackschicht als Grundierung oder Schutz aufweist.
- 20 12. Mehrschichtmaterial gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Lackschicht mindestens einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyester als Bindemittel aufweist, wobei die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von OH-, COOH- oder COOR-Gruppen ausgewählt werden.
- 25 13. Mehrschichtmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet dass der hyperverzweigte Polyester COOH- und OH-Gruppen aufweist.
- 30 14. Verpackungsdruckfarbe für den Flexo- und/oder Tiefdruck, mindestens umfassend mindestens ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, mindestens ein Farbmittel, mindestens ein polymeres Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der polymeren Bindemittel um einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyester handelt und
- 35 die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von OH-, COOH- oder COOR-Gruppen ausgewählt werden.
- 40 15. Verwendung einer Verpackungsdruckfarbe gemäß Anspruch 14 zum Bedrucken von Kunststoff- oder Metallfolien.
16. Verwendung einer Verpackungsdruckfarbe gemäß Anspruch 15 zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien.
- 45 17. Drucklack mindestens umfassend mindestens ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, mindestens ein polymeres Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der poly-

ren Bindemittel um einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyester handelt wobei die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von OH-, COOH- oder COOR-Gruppen ausgewählt werden.

5

18. Verwendung eines Drucklackes gemäß Anspruch 17 zum Grundieren von Kunststoff- oder Metallfolien oder als Schutzschicht.

10

19. Verwendung eines Drucklackes gemäß Anspruch 18 zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien.

15

20

25

30

35

40

45

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B27/00 C09D11/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B32B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 02 36697 A (BASF AG ;BRUCHMANN BERND (DE); KACZUN JUERGEN (DE); POGANIUCH PETE) 10 May 2002 (2002-05-10) cited in the application page 1, line 7 -page 10, line 18 page 6, line 1-14 page 9, line 17-37; examples page 2, line 20-30; claims 1-3,10 ---	1,5,14, 15,17-19
X	EP 0 882 772 A (CIBA GEIGY AG) 9 December 1998 (1998-12-09) page 2, line 3 -page 7, line 35 page 5, line 40 -page 6, line 1 page 7, line 1-35; claims 1,3; examples 52-59 --- -/--	14,15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

17 July 2003

Date of mailing of the international search report

25/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hutton, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/L. 03/04296

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 77070 A (MICHELI PHILIPPE DE ;VANOVERVELT JEAN CLAUDE (BE); UCB SA (BE); VE) 21 December 2000 (2000-12-21) cited in the application examples -----	14-19
A	EP 0 802 045 A (BASF AG ;PROCTER & GAMBLE (US)) 22 October 1997 (1997-10-22) cited in the application the whole document -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04296

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0236697	A	10-05-2002	AU WO 2178402 A 0236697 A1	15-05-2002 10-05-2002
EP 0882772	A	09-12-1998	US EP 6096801 A 0882772 A1 JP 11001660 A	01-08-2000 09-12-1998 06-01-1999
WO 0077070	A	21-12-2000	AU WO 5970200 A 0077070 A2 EP 1144479 A2	02-01-2001 21-12-2000 17-10-2001
EP 0802045	A	22-10-1997	EP 0802045 A1 BR 9708570 A CN 1221372 A JP 3078332 B2 JP 11508845 T WO 9738849 A1	22-10-1997 03-08-1999 30-06-1999 21-08-2000 03-08-1999 23-10-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B27/00 C09D11/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B32B C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 02 36697 A (BASF AG ;BRUCHMANN BERND (DE); KACZUN JUERGEN (DE); POGANIUCH PETE) 10. Mai 2002 (2002-05-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 7 -Seite 10, Zeile 18 Seite 6, Zeile 1-14 Seite 9, Zeile 17-37; Beispiele Seite 2, Zeile 20-30; Ansprüche 1-3,10 ---	1,5,14, 15,17-19
X	EP 0 882 772 A (CIBA GEIGY AG) 9. Dezember 1998 (1998-12-09) Seite 2, Zeile 3 -Seite 7, Zeile 35 Seite 5, Zeile 40 -Seite 6, Zeile 1 Seite 7, Zeile 1-35; Ansprüche 1,3; Beispiele 52-59 --- -/--	14,15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hutton, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 77070 A (MICHELI PHILIPPE DE ;VANOVERVELT JEAN CLAUDE (BE); UCB SA (BE); VE) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) in der Anmeldung erwähnt Beispiele -----	14-19
A	EP 0 802 045 A (BASF AG ;PROCTER & GAMBLE (US)) 22. Oktober 1997 (1997-10-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Info des Aktenzeichens

PCT/EP 03/04296

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0236697	A	10-05-2002	AU 2178402 A	15-05-2002
			WO 0236697 A1	10-05-2002
EP 0882772	A	09-12-1998	US 6096801 A	01-08-2000
			EP 0882772 A1	09-12-1998
			JP 11001660 A	06-01-1999
WO 0077070	A	21-12-2000	AU 5970200 A	02-01-2001
			WO 0077070 A2	21-12-2000
			EP 1144479 A2	17-10-2001
EP 0802045	A	22-10-1997	EP 0802045 A1	22-10-1997
			BR 9708570 A	03-08-1999
			CN 1221372 A	30-06-1999
			JP 3078332 B2	21-08-2000
			JP 11508845 T	03-08-1999
			WO 9738849 A1	23-10-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.